

PAT-NO: JP02002323845A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2002323845 A

TITLE: VOLUME TYPE HOLOGRAM RECORDING PHOTSENSITIVE
COMPOSITION AND VOLUME TYPE HOLOGRAM RECORDING
PHOTSENSITIVE MEDIUM

PUBN-DATE: November 8, 2002

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

OTAKI, HIROYUKI

YOSHIHARA, TOSHIO

COUNTRY

N/A

N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

DAINIPPON PRINTING CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP2001239870

APPL-DATE: August 7, 2001

PRIORITY-DATA: 2001046436 (February 22, 2001)

INT-CL (IPC): G03H001/02, G03F007/004 , G03F007/027 , G03H001/04

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a volume type hologram recording material excellent in refractive index modulation quantity and sensitivity, a recording medium using the same and a volume type hologram using the medium and to provide a volume type hologram recording material excellent not only in hologram recording performance, but also in physical properties such as film strength and heat resistance, a recording medium using the same and a volume type hologram using the medium.

SOLUTION: The volume type hologram recording photosensitive

• composition
containing a binder polymer having an alicyclic structure, a fluorine
containing polymerizable compound having two or more
photopolymerizable groups
and a photopolymerization initiator is characterized in that the
binder polymer
and the fluorine containing polymerizable compound have functional
groups
covalently.

COPYRIGHT: (C) 2003, JPO

PAT-NO: JP02002323845A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2002323845 A

TITLE: VOLUME TYPE HOLOGRAM RECORDING PHOTSENSITIVE
COMPOSITION AND VOLUME TYPE HOLOGRAM RECORDING
PHOTSENSITIVE MEDIUM

PUBN-DATE: November 8, 2002

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

OTAKI, HIROYUKI

YOSHIHARA, TOSHIO

COUNTRY

N/A

N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

DAINIPPON PRINTING CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP2001239870

APPL-DATE: August 7, 2001

PRIORITY-DATA: 2001046436 (February 22, 2001)

INT-CL (IPC): G03H001/02, G03F007/004 , G03F007/027 , G03H001/04

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a volume type hologram recording material excellent in refractive index modulation quantity and sensitivity, a recording medium using the same and a volume type hologram using the medium and to provide a volume type hologram recording material excellent not only in hologram recording performance, but also in physical properties such as film strength and heat resistance, a recording medium using the same and a volume type hologram using the medium.

SOLUTION: The volume type hologram recording photosensitive

composition

containing a binder polymer having an alicyclic structure, a fluorine containing polymerizable compound having two or more photopolymerizable groups and a photopolymerization initiator is characterized in that the binder polymer and the fluorine containing polymerizable compound have functional groups covalently.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

DERWENT-ACC-NO: 2003-384796

DERWENT-WEEK: 200340

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Photosensitive active composition for volume
type hologram recording, contains binder polymer
having alicyclic structure, fluorine-containing
polymerizable compound having photopolymerizable groups, and
photoinitiator

PATENT-ASSIGNEE: DAINIPPON PRINTING CO LTD [NIPQ]

PRIORITY-DATA: 2001JP-0046436 (February 22, 2001)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
<u>JP 2002323845 A</u>	November 8, 2002	N/A
008 G03H 001/02		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP2002323845A	N/A	2001JP-0239870
August 7, 2001		

INT-CL (IPC): G03F007/004, G03F007/027 , G03H001/02 , G03H001/04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2002323845A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - The photosensitive active composition contains a binder polymer having alicyclic structure, a fluorine-containing polymerizable compound having photopolymerizable groups, and a photoinitiator. The binder polymer and fluorine-containing polymerizable compound have functional group capable of mutual covalent bonding.

DETAILED DESCRIPTION - The photosensitive active composition further

comprises
a sensitizing dye. The photoinitiator is optical radical
polymerization
initiator or optical cationic initiator. The fluorine-containing
polymerizable
compound is 1,4-bis(2',3'-epoxy propyl) perfluoro-n-butane. An
INDEPENDENT
CLAIM is included for a photosensitive medium for volume-type
hologram
recording, contains the photosensitive active composition as skin
layer.

USE - Used in photosensitive medium for volume type hologram
recording
(claimed).

ADVANTAGE - The presence of fluorine-containing polymerizable
compound as
refractive-index modulation component, provides high refractive-index
difference to the photosensitive active composition. The fluorine-
containing
polymerizable compound increases the reactivity of the photosensitive
active
composition during interference exposure. The photosensitive active
composition has excellent transparency, hologram recording ability
such as
sensitivity, high heat resistance and membrane strength.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: PHOTSENSITISER ACTIVE COMPOSITION VOLUME TYPE HOLOGRAM
RECORD

CONTAIN BIND POLYMER ALICYCLIC STRUCTURE FLUORINE CONTAIN
POLYMERISE COMPOUND PHOTOPOLYMERISE GROUP PHOTOINITIATOR

DERWENT-CLASS: A89 G06 P84 V07

CPI-CODES: A05-A; A08-D01; A12-L01; A12-L02C; G06-A06; G06-D; G06-E;
G06-F03C;
G06-F03D;

EPI-CODES: V07-F02C;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

018 ; D69 F* 7A ; P0464*R D01 D22 D42 F47 ; M9999 M2073 ; L9999
L2391 ; L9999 L2073

Polymer Index [1.2]

018 ; ND01 ; Q9999 Q8640 Q8606 ; B9999 B4988*R B4977 B4740 ;
Q9999

Q6791 ; B9999 B4444 B4240 ; B9999 B4386 B4240 ; B9999 B4682 B4568
Polymer Index [1.3]
018 ; A999 A179 A157

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2003-102716

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2003-307337

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-323845

(P2002-323845A)

(43) 公開日 平成14年11月8日 (2002.11.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
G 0 3 H 1/02		G 0 3 H 1/02	2 H 0 2 5
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004	5 0 1 2 K 0 0 8
	5 0 3		5 0 3 Z
	5 1 1		5 1 1
7/027	5 0 2	7/027	5 0 2
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-239870 (P2001-239870)

(22) 出願日 平成13年8月7日 (2001.8.7)

(31) 優先権主張番号 特願2001-46436 (P2001-46436)

(32) 優先日 平成13年2月22日 (2001.2.22)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72) 発明者 大橋 浩幸

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72) 発明者 吉原 優夫

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74) 代理人 100104499

弁理士 岸本 達人 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 体積型ホログラム記録用感光性組成物及び体積型ホログラム記録用感光性媒体

(57) 【要約】

【課題】 屈折率変調量及び感度にすぐれた体積型ホログラム記録材料、記録媒体、及び、体積型ホログラムを提供する。さらにホログラム記録性能だけでなく、膜強度や耐熱性などの物理的性質にも優れた体積型ホログラム記録材料、記録媒体、及び、体積型ホログラムを提供する。

【解決手段】 脂環式構造を有するバインダーポリマー、光重合性基を2以上有するフッ素含有重合性化合物、及び、光重合開始剤を含有し、前記バインダーポリマーと前記フッ素含有重合性化合物とは相互に共有結合可能な官能基を有することを特徴とする体積型ホログラム記録用感光性組成物である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 脂環式構造を有するバインダーポリマー、光重合性基を2以上有するフッ素含有重合性化合物、及び、光重合開始剤を含有し、前記バインダーポリマーと前記フッ素含有重合性化合物とは相互に共有結合可能な官能基を有することを特徴とする体積型ホログラム記録用感光性組成物。

【請求項2】 更に、増感色素を含有することを特徴とする、請求項1記載の体積型ホログラム記録用感光性組成物。

【請求項3】 前記フッ素含有重合性化合物は光重合性基として付加重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有し、且つ、前記光重合開始剤が光ラジカル重合開始剤であることを特徴とする請求項1又は2に記載の体積型ホログラム記録用感光性組成物。

【請求項4】 前記フッ素含有重合性化合物は光重合性基としてカチオン重合性基を有し、且つ、前記光重合開始剤が光カチオン重合開始剤であることを特徴とする請求項1又は2に記載の体積型ホログラム記録用感光性組成物。

【請求項5】 カチオン重合性基を有する前記フッ素含有重合性化合物は、フッ素含有モノマーとしての1, 4-ビス(2', 3'-エポキシプロピル)パーフルオロ-n-ブタンであることを特徴とする請求項4に記載の体積型ホログラム記録用感光性組成物。

【請求項6】 前記バインダーポリマーは、共有結合可能な前記官能基として、フッ素含有重合性化合物の光重合性基と光重合又は熱重合可能な官能基を有することを特徴とする請求項1乃至5いずれかに記載の体積型ホログラム記録用感光性組成物。

【請求項7】 前記バインダーポリマー及び前記フッ素含有重合性化合物は、いずれも付加重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有し、且つ、前記光重合開始剤が光ラジカル重合開始剤であることを特徴とする請求項6に記載の体積型ホログラム記録用感光性組成物。

【請求項8】 前記バインダーポリマーはカチオン重合性基と重合可能な官能基を有し、前記フッ素含有重合性化合物はカチオン重合性基を有し、且つ、前記光重合開始剤が光カチオン重合開始剤であることを特徴とする請求項6に記載の体積型ホログラム記録用感光性組成物。

【請求項9】 前記請求項1乃至8いずれかに記載の体積型ホログラム記録用感光性組成物の皮膜を基材上に設けたことを特徴とする、体積型ホログラム記録用感光性媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は体積型ホログラムを記録できる新規感光性組成物、それを用いた体積型ホログラム記録媒体、及び、当該記録媒体を用いて作製した体積型ホログラムに関する。

【0002】

【従来の技術】体積型ホログラムを製造するための感光性組成物としては、デュボン社のオムニデックスシリーズが唯一量産レベルで市販されている。この材料はラジカル重合モノマーとバインダーポリマー、光ラジカル重合開始剤、増感色素を主成分とするが、ラジカル重合モノマーとバインダーポリマーの屈折率差を利用したものである。すなわち、フィルム状に形成された該感光性組成物を干渉露光すると、光が強い部分にてラジカル重合が開始され、それに伴いラジカル重合モノマーの濃度勾配ができ、光が弱い部分から強い部分にラジカル重合モノマーの拡散移動が起こる。結果として干渉光の光の強弱に応じて、ラジカル重合モノマーの疎密ができ、屈折率の差として現れる。この材料系は現状報告されている体積型ホログラム用フォトポリマーとしては最も性能は良いが、耐熱性、透明性に問題が指摘されている。

【0003】また、ラジカル重合とカチオン重合を併用した材料系が報告されている。例えば特許第2873126号では、高屈折率ラジカル重合性モノマーとしてジアリルフルオレン骨格を有するモノマー及び該ラジカル重合性モノマーより屈折率が小さいカチオン重合性モノマーを使用した系が開示されている。この系では、ホログラム露光時にラジカル重合により高屈折率成分が重合し、次いで定着露光でカチオン重合により像を固定する。

【0004】また、カチオン重合を利用した材料系が、例えばUSP5759721等を開示されている。この材料系ではラジカル重合系における酸素阻害がないという利点があるが、カチオン重合の感度(Photospeed)は悪く、また、長波長領域に感度を持たせることが困難という問題がある。

【0005】また、特許第2953200号には、無機物質ネットワークと光重合性モノマーを併用した材料系が開示されている。ネットワークを形成し得る無機材料をバインダーとして用いる場合には、耐熱性、対環境性、機械強度に優れると共に、光重合性の有機モノマーとの屈折率差を大きく取れるという利点があるが、この材料系で形成したホログラム記録膜はどちらかと言えば脆くて、柔軟性や加工適性、コーティング適性に劣るという問題、及び、無機バインダーと有機モノマーの相溶性が良くないので、均一な塗工材料を調製するのが困難だという問題がある。

【0006】また、特表2000-508783号では、固体マトリックスに金属超微粒子を分散した材料がホログラム記録材料として開示されているが、マトリックスに流動性を持たせる必要があり、固形性が悪く問題があった。

【0007】また、高屈折率の芳香環含有バインダーポリマーと低屈折率のフッ素含有モノマーを組み合わせて使用した公知例としては、特に、特開平5-21034

10

20

30

40

50

3、特開平5-210344、特開平5-257416がある。しかし、この組み合わせでは、重合反応性が十分でないために干渉露光時の感度があまり高くない。フッ素含有モノマーの重合性を上げるために多官能のアクリレートを添加することも記載されているが、この方法はフッ素含有モノマーが元来有している低屈折率性を損なうものである。さらに、この組み合わせにおいては、フッ素含有モノマーの重合体が高い割合で存在する強露光部は機械的に脆く、また、芳香環含有バインダーポリマーを用いているために黄変を生じ易いなどの問題がある。

【0008】また、フッ素含有アクリル系モノマーとフッ素を含有しないアクリル系モノマーからなる低屈折率のバインダーポリマーと、高屈折率の芳香環含有モノマーを組み合わせ使用した公知例としては、特開平6-67588がある。しかし、この例においても、フッ素含有アクリル系モノマーの低屈折率性がフッ素を含有しないアクリル系モノマーとの共重合によって損なわれ、さらに、芳香環含有モノマーの芳香環により黄変を生じ易いという問題がある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】体積型ホログラムの性能を示す指標として、屈折率変調量(Δn)がある。この値はKogelnikの結合波理論により計算される。前述の通り、様々な体積型ホログラム記録材料が知られているが、いずれもそのホログラム性能を示す屈折率変調量(Δn)は最大で0.06程度であり、新規の光学素子等に応用する際に、更に Δn の向上が要望されている。

【0010】また、光学素子等の広範な分野への応用を視野に入れると、屈折率差、感度、透明性などのホログラム記録性能だけでなく、膜強度や耐熱性などの物理的性質を含む諸性能を十分に満たす材料系が要望されている。

【0011】本発明は上記実状を考慮して成し遂げられたものであり、その第一の目的は、従来よりも屈折率変調量(Δn)の大きい体積型ホログラム記録材料、体積型ホログラム記録媒体、及び、体積ホログラムを得ることにある。

【0012】また、本発明の第二の目的は、屈折率差、感度、透明性などのホログラム記録性能だけでなく、膜強度や耐熱性などの物理的性質にも優れた体積型ホログラム記録材料、体積型ホログラム記録媒体、及び、体積ホログラムを得ることにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明により提供される体積型ホログラム記録用感光性組成物は、脂環式構造を有するバインダーポリマー、光重合性基を2以上有するフッ素含有重合性化合物、及び、光重合開始剤を含有し、前記バインダーポリマーと前記フッ素含有重合性化合物とは相互に共有結合

可能な官能基を有することを特徴としている。

【0014】また、本発明により提供される体積型ホログラム記録用感光性組成物は、上記の体積型ホログラム記録用感光性組成物の皮膜を基材上に設けたことを特徴としている。

【0015】脂環式構造を有するバインダーポリマーは概して屈折率が大きく、且つ、一方のフッ素含有重合性化合物の重合体は概して屈折率が非常に小さい。従って、この両者の組み合わせたホログラム記録用感光性組成物を干渉露光すると、屈折率差を大きくとることができる。本発明においては、一分子中に2以上の光重合性基を有するフッ素含有重合性化合物を用いるので、干渉露光時の反応性が良い。従って、感度が良く、且つ、屈折率変調量が大きい体積型ホログラム記録用感光性組成物及び体積型ホログラム記録用感光性媒体が得られる。

【0016】また、バインダーポリマーとしての脂環式構造を有するポリマーは光や熱による劣化、例えば黄変を起こし難いので、透明性に優れている。

【0017】さらに本発明においては、脂環式バインダーポリマーと屈折率変調成分としてのフッ素含有重合性化合物の間に共有結合を形成し得るので、ホログラム層の膜強度や耐熱性を向上させることができる。

【0018】フッ素含有重合性化合物としては、フッ素含有モノマーとしての1,4-ビス(2',3'-エポキシプロピル)パーフルオロ-n-ブタンが好ましく用いられる。この化合物は、バインダーポリマーとの相溶性に優れ、体積型ホログラム記録用感光性組成物中に高い割合で配合することができるので、特に屈折率変調作用の大きいホログラム記録材料が得られる。

【0019】さらに、干渉露光時に脂環式バインダーポリマーの官能基がフッ素含有重合性化合物の光重合性基と光重合可能な場合には、強露光部においてフッ素含有重合性化合物はバインダーポリマーとも重合して反応性が增大するので、屈折率変調量、感度をさらに向上させることができる。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明により提供される体積型ホログラム記録用感光性組成物は、脂環式構造を有するバインダーポリマー、光重合性基を2以上有するフッ素含有重合性化合物、及び、光重合開始剤を含有し、前記バインダーポリマーと前記フッ素含有重合性化合物とは相互に共有結合可能な官能基を有することを特徴とするものである。

【0021】Kogelnikの理論より計算される Δn は感材中に入射した干渉光に応じて形成される屈折率分布における屈折率差を示すものであるが、この Δn が大きい程、優れたホログラムとなる。本発明においては、脂環式構造を有するバインダーポリマーと、屈折率変調成分としてのフッ素含有重合性化合物を組み合わせ用いるが、脂環式構造を有するバインダーポリマーは概して屈

折率が大きく、且つ、一方のフッ素含有重合性化合物の重合体は概して屈折率が非常に小さい。

【0022】従って、この両者の組み合わせたホログラム記録用感光性組成物を干渉露光すると、弱露光部では脂環式バインダーポリマーに富み屈折率が大きくなり、強露光部はフッ素含有重合性化合物又はその重合体に富み屈折率が非常に小さくなり、屈折率差を大きくすることができる。

【0023】本発明においては、バインダーポリマーとして、脂環式構造の部分と、フッ素含有重合性化合物の官能基と反応して共有結合を形成し得る官能基とを有するポリマーを用いる。

【0024】本発明において用いられるバインダーポリマーは脂環式構造の部分とを有している。ホログラム記録材料の高屈折率型バインダーポリマーとしては芳香環構造を有するバインダーポリマーが従来知られているが、芳香環構造を有するバインダーポリマーは光や加熱によって黄変を起こし易く、透明性が十分でない。これに対して、分子中に脂環式構造を持つポリマーは概して屈折率が大きく、例えば屈折率が1.55以上のものを用いることも可能であり、且つ、黄変を生じ難く透明性に優れているので、高屈折率型バインダーポリマーとして適している。

【0025】バインダーポリマーの脂環式構造としては、例えば、シクロヘキシル等のシクロアルキル基やシクロヘキシレン等のシクロアルキレン基などが該当する。これらの脂環式構造は分子中のいかなる部分に存在していても高屈折率をもたらすことができ、例えば、主鎖連結中にシクロアルキレン基として、側鎖中にシクロアルキル基又はシクロアルキレン基として、或いは、主鎖にペンダント状にぶら下がるシクロアルキル基として導入されていてもよい。

【0026】また、本発明において用いられるバインダーポリマーは、フッ素含有重合性化合物の官能基と反応して共有結合を形成し得る官能基を有している。本発明において屈折率変調成分として用いられるフッ素含有重合性化合物の重合体は機械的に脆いので、ホログラム層の膜強度や耐熱性を損なう原因となる。これに対して、フッ素含有重合性化合物と共有結合を形成し得るバインダーポリマーと屈折率変調成分としての当該フッ素含有重合性化合物とを組み合わせる用い、干渉露光を行った後、未反応のフッ素含有重合性化合物やフッ素含有重合性化合物の重合体を所定の反応形式によってバインダーポリマーと共有結合させることにより、フッ素含有重合性化合物とバインダーポリマーの間に安定な結合が生じ、膜強度や耐熱性に優れたホログラム層が得られる。

【0027】上記バインダーポリマーには、フッ素含有重合性化合物の光重合性基と共重合可能な官能基を導入することができる。また、フッ素含有重合性化合物にバインダーポリマーと共有結合させるための官能基を、干

渉露光のための光重合性基とは別に導入すると共に、バインダーポリマーには、フッ素含有重合性化合物に光重合性基とは別に導入された官能基と共有結合可能な官能基を導入しても良く、その場合には、バインダーポリマーの官能基と、フッ素含有重合性化合物の官能基の組み合わせを任意に選択することができる。

【0028】このような要件を満たすバインダーポリマーとしては、フッ素含有重合性化合物がいかなる共有結合性官能基を有するかによるが、ヒドロキシル基やエポキシ基、カルボキシル基、アクリロイル基、メタクリロイル基等を共有結合により導入されたシクロヘキシル系樹脂（例えば、EHPE-3150（ダイセル化学工業製）やST-1000（東都化成製））、脂環式イミド系樹脂等を例示することができる。

【0029】バインダーポリマーには、上記の共有結合性官能基として、フッ素含有重合性化合物の光重合性基と光重合又は熱重合可能な官能基を導入するのが好ましい。フォトポリマー型のホログラム記録材料層は、干渉露光の工程後、屈折率変調を促進し或いは重合反応を完結させるために全面均一の露光又は加熱をしばしば施される。バインダーポリマーの官能基がフッ素含有重合性化合物の光重合性基と光重合又は熱重合可能な場合には、このような全面均一の露光又は加熱の後処理によってバインダーポリマーとフッ素含有重合性化合物間の共有結合も完了させることができる。

【0030】特に好ましくは、バインダーポリマーには、フッ素含有重合性化合物の光重合性基と光重合可能な官能基を導入する。例えば、フッ素含有重合性化合物が光重合性基として付加重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する場合は、バインダーポリマーにも同様にアクリロイル基やメタクリロイル基などの付加重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有するものを使用する。また、フッ素含有重合性化合物がエポキシ基等の光カチオン重合性基を有する場合は、バインダーポリマーには干渉露光時に光カチオン重合性基と重合可能な官能基を有するものを使用する。干渉露光時に光カチオン重合性基と重合可能な官能基には、エポキシ基やビニルエーテル基等の光カチオン重合性基それ自体の他に、例えばヒドロキシル基、カルボキシル基等の官能基が含まれる。

【0031】上記した特に好ましい組み合わせとする場合は、ホログラム記録材料層を干渉露光する時に強露光部においてフッ素含有重合性化合物は、隣接する他のフッ素含有重合性化合物と重合するだけでなく、周囲のバインダーポリマーとも重合するので、反応性が大きくなって干渉露光の感度及び屈折率差が向上する。この場合も、干渉露光後は一般的な全面均一の露光又は加熱を行うことによって、屈折率変調を促進し或いは重合反応を完結させてホログラムを形成すると共に、バインダーポリマーとフッ素含有重合性化合物の共有結合をさらに進行させて優れた膜強度と耐熱性をホログラム記録材料層

にもたらす。

【0032】本発明においては上記要件を満たす必須バインダーポリマーと共に、必要に応じて他の樹脂を補助的なバインダーポリマーとして混合使用してもよい。

【0033】干渉露光により生じた屈折率変調を促進し或いは記録されたホログラムを安定化させる工程として加熱により重合性成分を移動させる工程等があるが、そのためにはこれらのマトリックスポリマーは、完全硬化する前において好ましくはガラス転移温度が比較的低く、モノマー移動を容易にするものであることが必要である。具体的には、ガラス転移温度が180℃以下であることが好ましい。

【0034】本発明においては、干渉露光の強露光部において屈折率を変調させて干渉縞を形成するための成分（屈折率変調成分）として、光重合性基を2以上有し、且つ、上記脂環式バインダーポリマーの官能基と反応して共有結合を形成し得る官能基を有するフッ素含有重合性化合物を用いる。

【0035】フッ素含有重合性化合物は分子構造中にフッ素原子を有しており、概して屈折率が非常に小さいので低屈折率型の屈折率変調成分として適している。また、本発明において用いられるフッ素含有重合性化合物は、光重合性基を2以上有しているので干渉露光時の重合反応性が大きく、優れた感度及び屈折率変調作用が得られる。従って、光重合性基を2以上有するフッ素含有重合性化合物と脂環式構造を有するバインダーポリマーとを組み合わせ用いることにより、大きな屈折率差が得られる。

【0036】また、本発明において用いられるフッ素含有重合性化合物は、バインダーポリマーの官能基と反応して共有結合を形成し得る官能基を有している。上述したように、互いに共有結合可能なバインダーポリマーとフッ素含有重合性化合物とを組み合わせ用い、干渉露光を行った後、未反応のフッ素含有重合性化合物やフッ素含有重合性化合物の重合体を所定の反応形式によってバインダーポリマーと共有結合させることにより、フッ素含有重合性化合物とバインダーポリマーの間に安定な結合が生じ、膜強度や耐熱性に優れたホログラム層が得られるようになる。

【0037】さらに、フッ素含有重合性化合物の光重合性基が、バインダーポリマーの官能基と反応して共有結合を形成し得る官能基としても機能する場合には、上述したように、干渉露光の強露光部において、フッ素含有重合性化合物は隣接する他のフッ素含有重合性化合物と重合するだけでなく、周囲のバインダーポリマーとも重合するので、反応性が大きくなって干渉露光の感度及び屈折率差が向上するという効果が得られる。

【0038】光重合性基を2以上有するフッ素含有重合性化合物としては、アクリロイル基やメタクリロイル基などの付加重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有す

るモノマーや、ビニルエーテル基やエポキシ基などのカチオン重合性基を有するモノマーを使用することができる。

【0039】フッ素含有重合性化合物としては、フッ素含有モノマーのオリゴマーやポリマーを使用することも可能であるが、干渉露光時には屈折率変調成分の分子量が小さいほどホログラム記録材料層中で容易に強露光部へ移動すると考えられることから、フッ素含有モノマーの方が好ましい。

10 【0040】付加重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有するフッ素含有重合性化合物は、干渉露光時にラジカル重合により屈折率変調を生じると共に、同様のラジカル重合性基を有するバインダーポリマーとも重合して安定な共有結合を形成し得る。また、カチオン重合性基を有するフッ素含有重合性化合物は、干渉露光時に光カチオン重合により屈折率変調を生じると共に、エポキシ基、ビニルエーテル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基等を有するバインダーポリマーとも重合して安定な共有結合を形成し得る。

20 【0041】フッ素含有重合性化合物の具体例としては、フッ素含有モノマーとしての1, 4-ビス(2', 3'-エポキシプロピル)パーフルオロ-n-ブタン(ダイキン工業製)を挙げることができる。この例示化合物は、バインダーポリマーとの相溶性に優れ、本発明に係る体積型ホログラム記録用感光性組成物中に高い割合で配合することができるので、特に屈折率変調作用の大きいホログラム記録材料が得られる。

【0042】光重合開始剤は、フッ素含有重合性化合物の干渉露光による重合を開始又は促進するために用いられ、重合反応の形式に合わせて、光ラジカル重合開始剤や光カチオン重合開始剤などの中から適宜選択して用いる。

【0043】光ラジカル重合開始剤としては1, 3-ジ(tert-ブチルジオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラキス(tert-ブチルジオキシカルボニル)ベンゾフェノン、N-フェニルグリシン、2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、3-フェニル-5-イソオキサゾロン、2-メルカプトベンズイミダゾール、また、イミダゾール二量体類等を例示することができる。

【0044】光カチオン重合開始剤としては、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩、芳香族ホスホニウム塩、混合配位子金属塩、例えば、(η^6 -ベンゼン)(η^5 -シクロペンタジエニル)鉄(II)、シラノール-アルミニウム錯体等を例示することができる。

【0045】光重合開始剤は、記録されたホログラムの安定化の観点から、ホログラム記録後に分解処理されるのが好ましい。例えば有機過酸化物系にあっては紫外線照射することにより開始剤が容易に分解されるので好ま

しい。

【0046】ホログラムの記録には可視レーザー光、例えば、アルゴンイオンレーザー(458nm、488nm、514.5nm)、クリプトンイオンレーザー(647.1nm)、YAGレーザー(532nm)等からのレーザー光が使用されるが、各レーザー光波長における感度を向上させる目的として、増感色素を添加することができる。

【0047】増感色素としては、チオピリリウム塩系色素、メロシアン系色素、キノリン系色素、スチリルキノリン系色素、ケトマリン系色素、チオキサンテン系色素、キサンテン系色素、オキソノール系色素、シアニン系色素、ローダミン系色素、ピリリウム塩系色素等が例示される。可視光領域に吸収波長を有する増感色素は、光学素子のような高透明性が要求される場合には、ホログラム記録後の後工程において、加熱や紫外線照射により分解等の変化を生じて無色になるものが好ましい。

【0048】フッ素含有重合性化合物は、バインダーポリマー100重量部に対して10~1000重量部、好ましくは10~100重量部の割合で使用される。

【0049】光重合開始剤は、バインダーポリマー100重量部に対して1~10重量部、好ましくは5~10重量部の割合で使用される。

【0050】増感色素は、バインダーポリマー100重量部に対して0.01~1重量部、好ましくは0.01~0.5重量部の割合で使用される。

【0051】上記したような各材料を、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、テトラヒドロフラン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、酢酸エチル、1,4-ジオキサン、1,2-ジクロロエタン、ジクロロメタン、クロロホルム、メタノール、エタノール、イソプロパノール等、またはそれらの混合溶剤に溶解することにより、本発明に係る体積型ホログラム記録用感光性組成物としての塗布液を調製することができる。ただし、フッ素含有重合性化合物が常温で液状の場合には、塗工溶剤の使用量を減らすことができ、塗工溶剤が全く必要ない場合もある。

【0052】上記塗布液を、スピンコーター、グラビアコーター、コンマコーター、バーコーター等の方法により適切な基材フィルムに塗布し、乾燥させることによってホログラム記録材料層が形成され、体積型ホログラム記録用感光性媒体が得られる。体積型ホログラム記録材料層の厚みは1~100 μ m、好ましくは10~40 μ mとするのが良い。

【0053】体積型ホログラム記録用感光性媒体の基材フィルムとしては、透明性を有するものであり、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリフッ化

エチレン系フィルム、ポリフッ化ビニリデンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、エチレン-ビニルアルコールフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、ポリメチルメタクリレートフィルム、ポリエーテルスルホンフィルム、ポリエーテルエーテルケトンフィルム、ポリアミドフィルム、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合フィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム等のポリエステルフィルム、ポリイミドフィルム等の樹脂が例示され、膜厚としては2~200 μ m、好ましくは10~50 μ mである。

【0054】また、乾燥後の体積型ホログラム記録材料層に粘着性がある場合、保護フィルムとして、上記基材フィルムで例示されているフィルムをラミネートすることができる。この場合、ラミネートフィルムの体積型ホログラム記録材料層との接触面は、後から剥がしやすいように離型処理されていても良い。

【0055】こうして得られた体積型ホログラム記録用感光性媒体は基材フィルム上にホログラム記録材料層を設けたものであり、当該ホログラム記録材料層は、脂環式構造を有するバインダーポリマー、光重合性基を2以上有するフッ素含有重合性化合物、及び、光重合開始剤を含有してなるものである。

【0056】本発明に係る体積型ホログラム記録用感光性媒体には、従来から知られている方法により干渉露光を行って体積型ホログラムを形成することが出来る。

【0057】例えば、体積型ホログラム記録用感光性媒体のホログラム記録材料層にホログラム原版を向き合わせて密着させ、透明基材フィルム側から可視光、或いは紫外線や電子線のような電離放射線を用いて干渉露光を行うことにより体積型ホログラムが形成される。

【0058】また、干渉露光による屈折率変調を促進し或いは重合反応を完結させるために、干渉露光後に紫外線による全面露光や加熱等の処理を適宜行うことができる。

【0059】本発明における体積型ホログラム記録用感光性組成物の体積型ホログラム記録メカニズムは、従来から言われているメカニズムと同様であると考えられる。すなわち、フィルム状に形成された該感光性組成物を干渉露光すると、光が強い部分にて光重合が開始され、それに伴い光重合性化合物の濃度勾配ができ、光が弱い部分から強い部分に光重合性化合物の拡散移動が起こる。結果として干渉光の光の強弱に応じて、光重合性化合物の疎密ができ、屈折率の差として現れる。この屈折率差が干渉縞となり、体積型ホログラムが形成される。

【0060】このようにして本発明に係る体積型ホログラム記録用感光性媒体のホログラム記録材料層は干渉露光により干渉縞を生じてホログラム層となり、体積型ホログラムが得られる。

【0061】また、上述したところから明らかなように、本発明における体積型ホログラム記録用感光性媒体のホログラム記録材料層は、ホログラム形成工程のいずれかの時点、通常は干渉露光後の後処理において、バインダーポリマーの分子とフッ素含有重合性化合物又はその重合体の間に共有結合を生じるものであり、さらに好ましくは後処理工程の時だけでなく、干渉露光時にも同様の共有結合を生じるものである。

【0062】すなわち、本発明に係る体積型ホログラム記録用感光性媒体を干渉露光すると、ホログラム記録材料層の光照射の強い部分において優先的にフッ素含有重合性化合物が光重合し、それに伴いフッ素含有重合性化合物の拡散移動が起こり、干渉縞を生じる。この干渉露光時においてバインダーポリマーの官能基がフッ素含有重合性化合物の光重合性基と光重合可能な場合には、強露光部においてフッ素含有重合性化合物同士の光重合反応及びフッ素含有重合性化合物とバインダーポリマーの光重合が同時に起こるので、屈折率変調成分としてのフッ素含有重合性化合物の反応性が増大し、干渉露光の感度及び強露光部と弱露光部の屈折率差が大きくなる。

【0063】また、干渉露光の強露光部はフッ素含有重合性化合物又はその重合体が高濃度に存在するので機械的に脆くなり易いが、干渉露光時にフッ素含有重合性化合物又はその重合体とバインダーポリマーとが光重合によって共有結合することにより強露光部の膜強度や耐熱性が向上するという効果もある。

【0064】また、干渉露光後に、ホログラム記録材料層中のバインダーポリマーとフッ素含有重合性化合物又はその重合体とを全面露光、加熱、或いは、その他の適切な手段を用い、強露光部又は弱露光部に限定されることがなく均一に共有結合させることによって、ホログラム記録材料層全体の膜強度や耐熱性を向上させることができる。この場合に、バインダーポリマーとフッ素含有重合性化合物又はその重合体とが全面露光又は加熱により重合可能な場合には、干渉露光後に屈折率変調を促進し或いはホログラムを固定するためにホログラム記録材料層を全面的に露光又は加熱する工程と、ホログラム層の膜強度や耐久性を向上させるためにバインダーポリマーとフッ素含有重合性化合物又はその重合体とを共重合させる工程を、共通の反応形式で一工程にまとめることができるので、好ましい。

【0065】

【実施例】次に本発明を実施例に基づき説明する。

【0066】(実施例1)

(1) 体積型ホログラム記録用感光性組成物溶液の調製
下記成分及び溶剤を混合し、体積型ホログラム記録用感光性組成物溶液を調製した。

<体積型ホログラム記録用感光性組成物溶液の組成>

・脂環式エポキシ樹脂 (EHPE-3150、ダイセル化学工業(株)製) : 100重量部

・1, 4-ビス(2', 3'-エポキシプロピル)-パーフルオロ-n-ブタン (E-7432、ダイキン工業(株)製) : 60重量部

・1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (イルガキュア184、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製) : 2重量部

・3-エチル-5-[(3-エチル-2(3H)-ベンゾチアゾリリデン)エチリデン]-2-チオキソ-4-オキサゾリジノン (NK-1473、(株)林原生物化学研究所製) : 0.02重量部

・メタノール : 30重量部

・メチルエチルケトン : 30重量部

(2) 体積型ホログラム記録用感光性媒体の作製

上記溶液を38 μ mのポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム(東レ製ルミラーT-60)上にバーコーターを使用して、乾燥膜厚20 μ mとなるように塗布し、体積型ホログラム記録用感光性媒体を作製した。

【0067】次に、体積型ホログラム記録用感光性媒体のホログラム記録材料層側をミラーにラミネートし、PET側から514.5nmアルゴンイオンレーザー光を入射して干渉露光を行い、体積型ホログラムを記録した。

【0068】次に、加熱、紫外線重合により干渉縞を固定し、体積型ホログラムを得た。分光評価結果から計算した結果、屈折率変調量 Δn は0.048であった。

【0069】

【発明の効果】本発明によれば、バインダーポリマーとして脂環式構造を有するポリマーを用いると共に屈折率変調成分としてフッ素含有重合性化合物を用いることにより屈折率差を大きくとることができ、さらにフッ素含有重合性化合物は一分子中に2以上の光重合性基を有して干渉露光時の反応性が良いので、感度が良く、且つ、屈折率変調量が大きい体積型ホログラム記録用感光性組成物及び体積型ホログラム記録用感光性媒体が得られる。

【0070】また、バインダーポリマーとしての脂環式構造を有するポリマーは光や熱による劣化、例えば黄変を起こし難いので、透明性に優れている。

【0071】従って、屈折率変調量、感度、透明性などのホログラム記録性能に優れた体積型ホログラム記録材料、体積型ホログラム記録媒体、及び、体積型ホログラムが提供される。

【0072】さらに本発明においては、脂環式バインダーポリマーと屈折率変調成分としてのフッ素含有重合性化合物の間に共有結合を形成し得るので、フッ素含有重合性化合物を用いているにも拘わらずホログラム層の膜強度や耐熱性を向上させることができる。

【0073】従って、屈折率差、感度、透明性などのホログラム記録性能だけでなく、物理的性質にも優れた体積型ホログラム記録材料、体積型ホログラム記録媒体、

及び、体積型ホログラムを提供することができ、光学素子等の広範な分野への応用が期待される。

【0074】さらに、干渉露光時に脂環式バインダーポリマーの官能基がフッ素含有重合性化合物の光重合性基

と光重合可能な場合には、強露光部においてフッ素含有重合性化合物はバインダーポリマーとも重合して反応性が増大するので、屈折率変調量、感度をさらに向上させることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード(参考)

G 0 3 H 1/04

G 0 3 H 1/04

Fターム(参考) 2H025 AA00 AA01 AA10 AB14 AB20
AC01 AD01 BC13 BC42 BC83
BD03 CA00 CA41 CA48 CB41
2K008 AA11 BB04 BB08 DD12 FF17